

553,442

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092257 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08J 9/00, 9/26, 9/36
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005149
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 9 日 (09.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-112013 2003 年 4 月 16 日 (16.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 葛尾 巧 (KAT-SURAO, Takumi). 川上 智昭 (KAWAKAMI, Tomoaki). 細川 俊男 (HOSOKAWA, Toshio).
- (74) 代理人: 猿渡 章雄 (ENDO, Yukio); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 1 7 番 1 6 号 宮田ビル 2 階 東京国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POROUS FILM OF VINYLIDENE FLUORIDE RESIN AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜及びその製造方法

(57) Abstract: A porous film of a vinylidene fluoride resin having excellent hydrophilicity and a good balance among strength, ductility and water permeability is disclosed which is thus useful as a microfiltration membrane or a cell separator. The porous film is composed of a vinylidene fluoride copolymer obtained by copolymerizing 100 moles of a vinylidene fluoride monomer and 0.01-10.0 moles of a hydrophilic monomer having at least one group selected from epoxy groups, hydroxy groups, carboxy groups, ester groups, amide groups, and acid anhydride groups.

(57) 要約: 親水性に優れ、且つ強度、伸度および透水量のバランスのとれた精密濾過膜あるいは電池用セパレータとして有用なフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜を、フッ化ビニリデン系単量体 100 モルと、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基および酸無水物基のうちの少なくとも一種を有する親水性単量体 0.01~10.0 モルとの共重合体であるフッ化ビニリデン系共重合体により構成する。

WO 2004/092257 A1

明 細 書

フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、親水性に優れ、且つ強度、伸度および透水量のバランスのとれたフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜及びその製造方法に関する。

背景技術

- 10 従来より薬剤または細菌等の精密濾過膜として、あるいは電池用セパレータとして、耐候性、耐薬品性、耐熱性および強度等に優れているフッ化ビニリデン系樹脂製の多孔膜が使用されている。

- これらフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の製造のためには、例えばポリフッ化ビニリデン樹脂にフタル酸ジエチル等の有機液状体と無機微粉体として疎水性シリカを混合し、溶融成形後に有機液状体と疎水性シリカを抽出する方法（特開平 3-215535 号公報）、フッ化ビニリデン系樹脂を、制御された条件での結晶化—熱処理—延伸—緊張熱処理して多孔膜化する方法（特開昭 54-62273 号公報）、特定の分子量のフッ化ビニリデン系樹脂を可塑剤とともに製膜後、片側から冷却し次いで可塑剤を抽出する方法（特開平 7-13323 号公報）、通常分子量のフッ化ビニリデン系樹脂に耐熱変形性の向上のための高分子量フッ化ビニリデン系樹脂と有機質多孔化剤または無機質多孔化剤とを配合して膜形成した後、多孔化剤を抽出除去することにより、あるいは無機質多孔化剤の場合には、これを延伸時の応力集中核として作用させることにより、膜に孔を発生させて多孔膜とする方法（特開 2000-309672 号公報）、等が提案されている。

- 25 このようにして得られたフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜は、前述したように耐候性、耐薬品性、耐熱性および強度等に優れるものであるが、浄水処理膜等として用いる場合のタンパク質等の有機物による汚染（目詰り）を防止して長期間に亘って透水量の低下を防止することが求められ、そのため、フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜を親水化することが提案されている。より具体的には、親水化手段としては、中空糸膜表面をエチレン—ビニルアルコール共重合体で被覆する方法（特開 2002-233739 号公報）および湿潤膜上にポリビニルピロリドン架橋体を形成する方法（特開平 11-302438 号公報）が提案されている。

しかしながら、これら従来技術には、①被覆や架橋操作が必要であり工程が多くなる、②被覆物や架橋体により本来の孔構造が変化し、透水性の制御が難しいとともに、これら処理によって初期の透水量が大幅に低下する、③本来フッ化ビニリデンの持つ耐オゾンや耐塩素といった耐薬品性が生かしにくい、等の問題があった。

発明の開示

本発明の主要な目的は、上記した従来技術の①～③等の問題を起さずに親水性が改善され、且つ初期透水量も増大したフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜を提供することにある。

本発明の更なる目的は、強度および伸度も改善され、従って強度、伸度および透水量のバランスのとれたフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜を提供することにある。

本発明者らは、上述の目的で研究した結果、その達成のためには、原料フッ化ビニリデン系樹脂として、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基および酸無水物基のうちの少なくとも一種の親水性基を有するフッ化ビニリデン系共重合体を用いることが極めて有効であることを見出した。

すなわち、本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜は、フッ化ビニリデン系単量体 100 モルと、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基および酸無水物基のうちの少なくとも一種を有する親水性単量体 0.01 ～ 10.0 モルとの共重合体であるフッ化ビニリデン系共重合体を含むことを特徴とするものである。

上記本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜は、親水化処理の結果として、透水性が初期的にも改善されているほか、強度および伸度も改善されていることが特徴的である。これは、少量の親水性単量体の配合による共重合の結果として、熔融、冷却による製膜条件下での球晶の発達が抑制され、これが最終的に製造される多孔膜の強度および伸度等の機械的特性の改善につながっていると考えられる。

発明を実施するため最良の形態

以下、本発明の好ましい実施形態を逐次説明する。

<フッ化ビニリデン系共重合体>

本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜を構成するフッ化ビニリデン系共重合

体は、フッ化ビニリデン系単量体 100 モルと、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基および酸無水物基のうちの少なくとも一種を有する親水性単量体 0.01 ~ 10.0 モルとの共重合体である。フッ化ビニリデン系単量体 100 モルに対して、親水性単量体が 0.01 モル未満では、フッ化ビニリデン単独重合体と比べて、親水性共重合体を形成する効果に乏しく、10.0 モルを超えると、フッ化ビニリデン系単量体との共重合時間が長くなり、生産性が極端に悪化するうえ、得られるフッ化ビニリデン系共重合体において、耐候性、耐薬品性、耐熱性等のフッ化ビニリデン系樹脂の固有の性質が失われる。親水性単量体の共重合割合は、より好ましくは 0.05 ~ 7 モル、更に好ましくは 0.1 ~ 5 モルである。親水性単量体を二種以上併用するときは、合計量について定める。

(フッ化ビニリデン系単量体)

フッ化ビニリデン系単量体としては、フッ化ビニリデン単量体に加えて、フッ化ビニリデンと共重合し得る慣用の単量体群（すなわち、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フルオロアルキルビニルエーテル）の一種以上が含まれる。但し、耐薬品性、耐候性、耐熱性等のフッ化ビニリデン系樹脂の優れた性質を損なわないために、フッ化ビニリデン系単量体中のフッ化ビニリデン単量体は 70 モル%以上であることが好ましい。

(親水性単量体)

親水性単量体としては、グリジジル（メタ）アクリレート、2-メチルグリジジル（メタ）アクリレート、2-エチルグリジジル（メタ）アクリレートおよび 1-メチルグリジジル（メタ）アクリレートおよびグリジジルアリルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも一種のエポキシ基含有ビニル単量体（なお、本明細書において「（メタ）アクリレート」の表現は、アクリレートおよびメタクリレートの少なくとも一方を示す意味で用いられている）；

ヒドロキシエチルメタクリレートおよびヒドロキシエチルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種のヒドロキシ基含有ビニル単量体；

マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノエチルエステル、アクリル酸、メタクリル酸およびβ-メタクリロイルオキシエチルヒドロジエンサクシネートからなる群より選ばれる少なくとも一種のカルボキシ基含有ビニル単量体；

酢酸ビニル、アクリル酸2- (N,N-ジメチルアミノ) エチルエステル、メタクリル酸2- (N,N-ジメチルアミノ) エチルエステル、メタクリル酸2- (N,N-ジエチルアミノ) エチルエステル、ビニレンカーボネートおよびプロピオン酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種のエステル基含有ビニル単量体；

- 5 ダイアセトンアクリルアミド、メタクリルアミド、N- (3-ジメチルアミノプロピル) -アクリルアミド、N- (3-ジメチルアミノプロピル) -メタアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドおよびN-イソプロピル アクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも一種のアミド基含有ビニル単量体；

- 10 無水マレイン酸および無水シトラコン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸無水物基含有ビニル単量体；

あるいはこれらの混合物が用いられる。

(物性)

- 15 フッ化ビニリデン系共重合体は、融点 (DSC (示差走査熱量測定) による窒素雰囲気中での10℃/分の昇温における結晶融解に伴う最大吸熱ピーク温度を指すものとする) が150～180℃であることが好ましい。融点が150℃未満では、生成する多孔膜の耐熱変形性が不十分となりがちであり、180℃を超えると熔融成形性が低下し、均一な膜形成が困難となりがちである。

- 20 またフッ化ビニリデン系共重合体は、平均分子量に相当するインヘレント粘度 (樹脂4gを1リットルのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解させた溶液の30℃における対数粘度) が、0.5～5dl/gであることが好ましい。上限および下限の理由は、融点における、それらとほぼ同様である。

(重合)

- 25 本発明で用いるフッ化ビニリデン系共重合体は、任意の重合法で形成可能であるが、上記したような比較的高フッ化ビニリデン含量で且つ高融点・高分子量のフッ化ビニリデン系共重合体は、好ましくは乳化重合あるいは懸濁重合、特に好ましくは懸濁重合により得ることができる。

<フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の製造>

- 30 本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜は、前述した特開平3-215535号公報、特開昭54-62273号公報、特開平7-13323号公報等の従来
のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の製造方法によって製造することも可能である。
しかし、本発明に従い、フッ化ビニリデン系単量体100モルと、エポキシ基、

ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基および酸無水物基のうちの少なくとも一種を有する親水性単量体 0.01～10.0 モルとの共重合体であるフッ化ビニリデン系共重合体を含むフッ化ビニリデン系樹脂 100 重量部に対し、可塑剤を 70～250 重量部および該共重合体の良溶媒 5～80 重量部を添加し、得られた組成物を膜状に溶融押出し、その片側面から優先的に冷却して固化成膜した後、可塑剤を抽出し、更に延伸することを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の製造方法により製造することが、引張り強度、破断伸度等の機械的強度に優れ、且つ孔径分布幅の狭い多孔膜を得るために好ましい。以下、この製造方法について逐次説明する。

- 10 本発明に従い、上記のフッ化ビニリデン系共重合体に、フッ化ビニリデン系共重合体の可塑剤および良溶媒を加えて膜形成用の原料組成物を形成する。

(可塑剤)

- 可塑剤としては、一般に、二塩基酸とグリコールからなる脂肪族系ポリエステル、例えば、アジピン酸-プロピレングリコール系、アジピン酸-1,3-ブチレングリコール系等のアジピン酸系ポリエステル；セバシン酸-プロピレングリコール系、セバシン酸系ポリエステル；アゼライン酸-プロピレングリコール系、アゼライン酸-1,3-ブチレングリコール系等のアゼライン酸系ポリエステル等が用いられる。

(良溶媒)

- 20 また、フッ化ビニリデン系共重合体の良溶媒としては、20～250℃の温度範囲でフッ化ビニリデン系共重合体を溶解できる溶媒が用いられ、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、プロピレンカーボネート、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、ジメチルフタレート、およびこれらの混合溶媒等が挙げられる。なかでも高温での安定性からN-メチルピロリドン（NMP）が好ましい。

(組成物)

- 膜形成用の原料組成物は、好ましくはフッ化ビニリデン系共重合体を含むフッ化ビニリデン系樹脂 100 重量部に対し、可塑剤 70～250 重量部および良溶媒 5～80 重量部を混合することにより得られる。

フッ化ビニリデン系樹脂は、上記フッ化ビニリデン系共重合体のみからなることが好ましいが、必要に応じて、これと熱混和性の他の熱可塑性樹脂、特に上記

したフッ化ビニリデン系単量体の一種以上の（共）重合体、と混合して用いることもできる。但し、この場合も、フッ化ビニリデン系樹脂中に、上記親水性単量体の重合単位が0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上含まれ、フッ化ビニリデン単量体の重合単位が70重量%以上含まれることが好ましい。

5 フッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、可塑剤が70重量部未満であると、空孔率が低くなるため電池セパレータにおいては電解液の含浸性が劣り、あるいは電気抵抗が増し、精密ろ過膜においてはろ過性能（透水量）に劣る。また、250重量部を超えると空孔率が大きくなり過ぎるため、機械的強度が低下する。

10 フッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、良溶媒が5重量部未満ではフッ化ビニリデン系樹脂と可塑剤を均一に混合できなかつたり、あるいは混合に時間を要する。また、80重量部を超えると可塑剤の添加量に見合った空孔率が得られない。すなわち可塑剤の抽出による効率的な空孔形成が阻害される。

可塑剤と良溶媒の合計量は100～250重量部の範囲が好ましい。両者はい
15 ずれも溶融押出し組成物の粘度低減効果があり、ある程度代替的に作用する。そのうち良溶媒は、5～30重量%の割合が好ましい。

（混合・溶融押出し）

溶融押出し組成物は、一般に140～270℃、好ましくは150～230℃の
20 温度で、中空ノズルあるいはT-ダイから押出されて膜状化される。従って、最終的に、上記温度範囲の均質組成物が得られる限りにおいて、フッ化ビニリデン系樹脂、可塑剤および良溶媒の混合並びに溶融形態は任意である。このような組成物を得るための好ましい態様の一つによれば、二軸混練押出機が用いられ、フッ化ビニリデン系樹脂は、該押出機の上流側から供給され、可塑剤と良溶媒の混合物が、下流で供給され、押出機を通過して吐出されるまでに均質混合物とされ
25 る。この二軸押出機は、その長手軸方向に沿って、複数のブロックに分けて独立の温度制御が可能であり、それぞれの部位の通過物の内容により適切な温度調節がなされる。

（冷却）

本発明法に従い、溶融押出された膜状物は、その片面側から冷却・固化される。
30 冷却は、T-ダイから押出された平坦シート状物が、表面温度調節された冷却ドラムないしローラと接触させることにより行われ、ノズルから押出された中空糸膜の場合は、水等の冷却媒体中を通過させることにより行われる。冷却ドラム等

あるいは冷却媒体の温度は5～120℃とかなり広い温度範囲から選択可能であるが、好ましくは10～100℃、特に好ましくは30～80℃の範囲である。

(抽出)

冷却・固化された膜状物は、次いで抽出液浴中に導入され、可塑剤および良溶媒の抽出除去を受ける。抽出液としては、ポリフッ化ビニリデン系共重合体を溶解せず、可塑剤や良溶媒を溶解できるものであれば特に限定されない。例えばアルコール類ではメタノール、イソプロピルアルコールなど、塩素化炭化水素類ではジクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタンなど、の沸点が30～100℃程度の極性溶媒が適当である。

10 (熱処理)

抽出後の膜状物は、次いで引き続く延伸操作性の向上のために、80～160℃、好ましくは100～400℃の範囲1秒～3600秒、好ましくは3秒～900秒、熱処理して、結晶化度を増大させることが好ましい。

(延伸)

15 膜状物は、次いで延伸に付され、空孔率および孔径の増大並びに強伸度の改善を受ける。延伸は、例えばテンター法による二軸延伸も可能であるが、一般に、周速度の異なるローラ対等による膜状物の長手方向への一軸延伸を行うことが好ましい。これは、本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の多孔率と強伸度を調和させるためには、延伸方向に沿って延伸フィブリル（繊維）部と未延伸ノード
20 (節) 部が交互に現われる微細構造が好ましいことが知見されているからである。延伸倍率は、1.2～4.0倍、特に1.4～3.0倍程度が適当である。

上記のようにして、本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜が得られるが、更に塩基溶液により処理されることが好ましい。それは、このような塩基溶液処理により、フッ化ビニリデン系共重合体の親水性が更に向上し、多孔膜の透水量が
25 改善されるからである。より詳しくは、例えば本発明のフッ化ビニリデン系共重合体は、ヒドロキシ基-OH、カルボキシ基-COOH、エポキシ基-C(O)C-のいずれか少なくとも一種を有するが、これらが塩基溶液で処理されると、そのイオン体-O⁻または-O⁻M⁺あるいはイオン体-COO⁻または-COO⁻M⁺ (M⁺はカウンターカチオン) に変化し、より大なる親水性を示すようになり、これに伴い得られる多孔膜の透水量が向上する。塩基溶液はpH12以上の
30 のものが好ましく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムのような無機アルカリ（土類）金属の水酸化物の水溶液やアルコール溶液（アル

コラート)、アンモニア水、メチルアミンやジメチルアミンのような有機アミン類、などとして得られる。

(フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜)

上記のようにして得られる本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜によれば、
5 一般に空孔率が55～90%、好ましくは60～85%、特に好ましくは65～80%、引張り強度が5MPa以上、破断伸度が5%以上の特性が得られ、これを透水処理膜として使用する場合には $5\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot 100\text{ kPa}$ 以上の透水量が得られる。また厚さは、5～800 μm 程度の範囲が通常であり、好ましくは50～600 μm 、特に好ましくは150～500 μm である。中空糸
10 の場合、その外径は0.3～3mm程度、特に1～3mm程度が適当である。

また、上記本発明の製造方法により得られたフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜は、微細構造として、X線回折法により結晶配向部と、結晶非配向部(ランダム配向部)が認められることが特徴であり、これはそれぞれ延伸フィブリル部と未延伸ノード部に対応するものと解される。

15 (X線回折法)

より詳しくは、本明細書に記載する膜状物のX線回折特性は、以下の測定法(より詳細を必要であればPCT/JP2004/003074の明細書参照)による測定結果に基づくものである。

膜状物が中空糸の場合は長手方向に沿って半割にしたものを、その長手方向が
20 鉛直となるように試料台に取り付け、長手方向に垂直にX線を入射する。X線発生装置は理学電機社製「ロータフレックス200RB」を用い、30kV-100mAでNiフィルタを通したCuK α 線をX線源とする。イメージングプレート(富士写真フイルム社製「BAS-SR127」)を用いて、試料-イメージングプレート間距離60mmで回折像を撮影する。

25 結果的に、本発明の多孔膜における結晶配向部と結晶非配向部の混在は、X線回折法による回折角 $2\theta = 20.1 \pm 1^\circ$ と $2\theta = 23.0 \pm 1^\circ$ における子午線上での回折強度比が1.1以上、好ましくは1.2以上で、且つ $2\theta = 20.1 \pm 1^\circ$ における方位角強度分布曲線ピークの半値幅 $\Delta\beta$ が 80° 以下、好ましくは 60° 以下であることで、定量的に表現される。

30 [実施例]

以下、実施例、比較例により、本発明を更に具体的に説明する。以下の記載を含め、上記したX線回折特性以外の本明細書に記載の特性は、以下の方法による

測定値に基くものである。

(インヘレント粘度)

樹脂濃度 4 g/L の N, N-ジメチルホルムアミド中溶液の 30℃ における対数粘度である。

5 (融点)

フッ化ビニリデン系樹脂試料 5 mg をアルミ製パンに充填し、Mettler 社の「TC10A 型 TA Processor」を用いて、10℃/min の速度で示差走査熱量測定を行った。2 回目の昇温時の吸熱ピーク温度を融点 (T_m) とした。

(接触角)

- 10 フッ化ビニリデン系樹脂試料の 230℃ 熱間プレスシートを、5 重量% および 1 重量% 水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液に 70℃ で 1.5 時間浸漬後に水洗したものサンプルとし、KYOWA 界面化学社の「FACECONTACT-ANGLE-METTER CA-D」を用いて接触角測定を行った。

(空孔率)

- 15 多孔膜の長さ、並びに幅および厚さ (中空糸の場合は外径および内径) を測定して多孔膜の見掛け体積 V (cm³) を算出し、更に多孔膜の重量 W (g) を測定して次式より空孔率を求めた。

[数 1]

$$\text{空孔率(\%)} = (1 - W / (V \times \rho)) \times 100$$

$$\rho: \text{PVDFの比重}(=1.78 \text{ g/cm}^3)$$

20 (透水量 (フラックス))

多孔膜をエタノールに 15 分間浸漬し、次いで水に 15 分間浸漬して親水化した後、水温 25℃、差圧 100 kPa にて測定した。多孔膜が中空糸形状の場合、膜面積は外径に基いて次式により算出した。

[数 2]

- 25 膜面積 (m²) = 外径 × π × 長さ

(引張り強度および破断伸度)

引張り試験機 (東洋ボールドウィン社製「RTM-100」) を使用して、温度 23℃、相対湿度 50% の雰囲気中で初期試料長 100 mm、クロスヘッド速度 200 mm/分の条件下で測定した。

- 30 実施例 1 (VDF/HEMA = 100/1 (重量))

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1 0 3 6 g、メチルセル
ロース 0. 6 g、酢酸エチル 1. 2 g、イソプロピルパーオキシジカーボネート
(I P P) 3. 2 g、フッ化ビニリデン 4 0 0 g、ヒドロキシエチルメタクリレ
ート 4 g を仕込み（フッ化ビニリデン：ヒドロキシエチルメタクリレート（モル
5 比）＝1 0 0：0. 4 9）、2 9℃で 3 0 時間懸濁重合を行った。重合完了後、
重合体スラリーを脱水、水洗・脱水後、8 0℃で 2 0 時間乾燥して重合体粉末
(1) を得た。重合収率 9 0 重量%、インヘレント粘度 1. 4 7 d l / g、融点
は 1 7 4℃であった。

重合体粉末 (1) を 3 7. 5 重量%、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)
10 7. 8 重量%、アジピン酸系ポリエステル可塑剤（旭電化工業株式会社製、「P
N-1 5 0」）5 4. 7 重量%を 3 0 m m ϕ 二軸押出機で混合し、中空糸状紡口
を取り付けて紡糸し空中を経て 1 2℃の水槽中に 5 m / m i n の紡速で溶融押出
しして、中空糸状に成形して巻き取った。次いで、巻き取った中空糸を、室温の
塩化メチレン中に振動を与えながら 3 0 分間浸漬を 2 回繰り返して、NMP と P
15 N-1 5 0 を押出した後、室温で延伸し 1 2 0℃で熱処理・乾燥して外径：1.
4 8 7 m m、内径：0. 7 2 1 m m のポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸
膜を得た。

実施例 2-1 (VDF / 2M-GMA = 1 0 0 / 0. 5 (重量))

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1 0 3 6 g、メチルセル
20 ロース 0. 6 g、酢酸エチル 2. 0 g、イソプロピルパーオキシジカーボネート
(I P P) 3. 2 g、フッ化ビニリデン 4 0 0 g、2-メチルグリシジルメタク
リレート 2 g を仕込み（フッ化ビニリデン：2-メチルグリシジルメタクリレ
ート（モル比）＝1 0 0：0. 2 0）、2 8℃で 3 6 時間懸濁重合を行った。重合
完了後、重合体スラリーを脱水、水洗・脱水後、8 0℃で 2 0 時間乾燥して重合
25 体粉末 (2-1) を得た。重合収率 8 7 重量%、インヘレント粘度 1. 4 9 d l
/ g、融点は 1 7 4℃であった。

重合体粉末 (2-1) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして外径：1.
4 6 7 m m、内径：0. 7 7 1 m m のポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸
膜を得た。

30 実施例 2-2 (VDF / 2M-GMA = 1 0 0 / 1 (重量))

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1 0 3 6 g、メチルセル
ロース 0. 6 g、酢酸エチル 2. 0 g、イソプロピルパーオキシジカーボネート

(IPP) 3.2 g、フッ化ビニリデン 400 g、2-メチルグリシジルメタクリレート 4 g を仕込み（フッ化ビニリデン：2-メチルグリシジルメタクリレート（モル比）＝100：0.41）、28℃で27時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗・脱水後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末（2-2）を得た。重合収率90重量%、インヘレント粘度1.52 dl/g、融点は174℃であった。

重合体粉末（2-2）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして外径：1.526 mm、内径：0.767 mmのポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸膜を得た。

10 実施例 2-3（VDF／2M-GMA＝100／5（重量））

内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1036 g、メチルセルロース0.6 g、イソプロピルパーオキシジカーボネート（IPP）3.2 g、フッ化ビニリデン 400 g、2-メチルグリシジルメタクリレート 20 g を仕込み（フッ化ビニリデン：2-メチルグリシジルメタクリレート（モル比）＝100：2.1）、28℃で26.5時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗・脱水後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末（2-3）を得た。重合収率90重量%、インヘレント粘度1.84 dl/g、融点は171℃であった。

重合体粉末（2-3）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして外径：1.621 mm、内径：0.776 mmのポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸膜を得た。

実施例 3-1（VDF／GMA＝100／1（重量））

内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1036 g、メチルセルロース0.6 g、イソプロピルパーオキシジカーボネート（IPP）3.2 g、フッ化ビニリデン 400 g、グリシジルメタクリレート 4 g を仕込み（フッ化ビニリデン：グリシジルメタクリレート（モル比）＝100：0.45）、28℃で26時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗・脱水後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末（3-1）を得た。重合収率90重量%、インヘレント粘度1.79 dl/g、融点は174℃であった。

30 重合体粉末（3-1）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして外径：1.489 mm、内径：0.795 mmのポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸膜を得た。

実施例 3-2 (VDF/GMA=100/3 (重量))

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1036 g、メチルセル
ロース 0.6 g、イソプロピルパーオキシジカーボネート (IPP) 3.2 g、
フッ化ビニリデン 400 g、グリシジルメタクリレート 12 g を仕込み (フッ化
5 ビニリデン : グリシジルメタクリレート (モル比) = 100 : 1.35)、2
8℃で 32 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗・
脱水後、80℃で 20 時間乾燥して重合体粉末 (3-2) を得た。重合収率 93
重量%、インヘレント粘度 1.77 dl/g、融点は 173℃であった。

重合体粉末 (3-2) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして外径 : 1.
10 503 mm、内径 : 0.743 mm のポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸
膜を得た。

実施例 4 (VDF/MAA/HEMA=100/1/0.5 (重量))

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1036 g、メチルセル
ロース 0.6 g、イソプロピルパーオキシジカーボネート (IPP) 3.2 g、
15 フッ化ビニリデン 400 g、メタクリル酸 4 g、ヒドロキシエチルメタクリレ
ート 2 g を仕込み (フッ化ビニリデン : メタクリル酸 : ヒドロキシエチルメタクリ
レート (モル比) = 100 : 0.74 : 0.25)、28℃で 23 時間懸濁重合
を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗・脱水後、80℃で 20 時
間乾燥して重合体粉末 (4) を得た。重合収率 95 重量%、インヘレント粘度 1.
20 88 dl/g、融点は 173℃であった。

重合体粉末 (4) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして外径 : 1.41
7 mm、内径 : 0.707 mm のポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸膜を
得た。

実施例 5 (VDF/CTFE/HFP/2M-GMA=96.5/2/1.5
25 /1 重量)

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1036 g、メチルセル
ロース 0.6 g、イソプロピルパーオキシジカーボネート (IPP) 0.88 g、
フッ化ビニリデン 386 g、クロロトリフルオロエチレン 8 g、6 フッ化プロピ
レン 6 g、2-メチルグリシジルメタクリレート 4 g を仕込み (フッ化ビニリデ
ン : クロロトリフルオロエチレン : 6 フッ化プロピレン、2-メチルグリシジル
30 メタクリレート (モル比) = 98.2 : 1.1 : 0.7 : 0.41)、28℃で
52 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗・脱水後、

80℃で20時間乾燥して重合体粉末(5)を得た。重合収率90重量%、インヘレント粘度3.43 dl/g、融点は163℃であった。

重合体粉末(5)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして外径:1.683 mm、内径:0.786 mmのポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸膜を得た。

実施例6 (VDF/MMM=100/1 (重量))

内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1040 g、メチルセルロース0.8 g、酢酸エチル2.5 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート4 g、フッ化ビニリデン396 g、マレイン酸モノメチルエステル4.0 gを仕込み(フッ化ビニリデン:マレイン酸モノメチルエステル(モル比)=100:0.50)、28℃で47時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後80℃で20時間乾燥して重合体粉末(6)を得た。重合収率80重量%、インヘレント粘度1.13 dl/g、融点は169℃であった。

重合体粉末(6)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして外径:1.526 mm、内径:0.801 mmのポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸膜を得た。

実施例7 (VDF/VAc=100/3 (重量))

内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1036 g、メチルセルロース0.2 g、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート(以下NPP)6.4 g、フッ化ビニリデンモノマー400 g、酢酸ビニルモノマー12 g(フッ化ビニリデン:酢酸ビニル(モル比)=100:2.23)を仕込み、28℃で31時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後80℃で20時間乾燥して重合体粉末(7)を得た。重合収率87重量%、インヘレント粘度0.97 dl/gであった。

重合体粉末(7)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして外径:1.50 mm、内径:0.90 mmのポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸膜を得た。

実施例8 (VDF/DAAAm=100/1 (重量))

内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1036 g、メチルセルロース0.2 g、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート6.4 g、フッ化ビニリデンモノマー400 g、ダイアセトンアクリルアミド(以下DAAAm)4 g(フッ化ビニリデン:ダイアセトンアクリルアミド(モル比)=100:0.38)を水40 gに溶解してから仕込み、28℃で28時間懸濁重合を行った。

重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後 80℃で 20 時間乾燥して重合体粉末 (8) を得た。重合収率 85 重量%、インヘレント粘度 1.12 dl/g であった。

重合体粉末 (8) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして外径: 1.49 mm、内径: 0.89 mm のポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸膜を得た。

実施例 9 (VDF/VC=100/1 (重量))

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1036 g、メチルセルロース 0.2 g、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート 6.4 g、フッ化ビニリデンモノマー 400 g、ビニレンカーボネート (以下 VC) 4 g (フッ化ビニリデン: ビニレンカーボネート (モル比) = 100:0.74) を仕込み、28℃で 22.5 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後 80℃で 20 時間乾燥して重合体粉末 (9) を得た。重合収率 83 重量%、インヘレント粘度 1.10 dl/g であった。

重合体粉末 (9) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして外径: 1.48 mm、内径: 0.88 mm のポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸膜を得た。

実施例 10 (VDF/無水シトラコン酸=100/1 (重量))

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1036 g、メチルセルロース 0.4 g、イソプロピルパーオキシジカーボネート (IPP) 2 g、フッ化ビニリデンモノマー 400 g、無水シトラコン酸 4 g (フッ化ビニリデン: 無水シトラコン酸 (モル比) = 100:0.49) を仕込み、40℃で 62.5 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後 80℃で 20 時間乾燥して重合体粉末 (10) を得た。重合収率 79 重量%、インヘレント粘度 0.78 dl/g であった。

重合体粉末 (10) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして外径: 1.47 mm、内径: 0.87 mm のポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔性中空糸膜を得た。

比較例 1 (VDF=100 (%))

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1024 g、メチルセルロース 0.2 g、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート 2.0 g、フッ化ビニリデン 400 g を仕込み、26℃で 13 時間の懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後 80℃で 20 時間乾燥して重合体粉末 (11) を得た。重合収率 94 重量%、インヘレント粘度 1.70 dl/g、融点は

175℃であった。

重合体粉末(11)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして外径：1.468mm、内径：0.736mmのポリフッ化ビニリデン単独重合体からなる多孔性中空糸膜を得た。

5 上記実施例および比較例で用いたフッ化ビニリデン系樹脂の組成、融点、(インヘレント)粘度、ならびに熱間プレスシートの5重量%NaOH(pH14)および1重量%NaOH(pH13)で1.5時間処理後の接触角測定結果を、次表にまとめて記す、表中、(共)重合によりフッ化ビニリデン系樹脂を与える単量体は、以下の略号で代表している。

- 10 VDF：フッ化ビニリデン、
HEMA：ヒドロキシエチルメタクリレート、
2-MGMA：2-メチルグリシジルメタクリレート、
GMA：グリシジルメタクリレート、
MAA：メタクリル酸、
- 15 CTFE：クロロトリフルオロエチレン、
HFP：ヘキサフルオロプロピレン、
MMM：マレイン酸モノメチルエステル
VAc：酢酸ビニル
DAAAm：ダイアセトンアクリルアミド
- 20 VC：ビニレンカーボネート

[表 1]

フッ化ビニリデン系樹脂	接 触 角 (°)	
	5重量%NaOH処理	1重量%NaOH処理
実施例 1 VDF/HEMA=100/1(重量)、融点174°C、 η 1.47	61	64
実施例 2-1 VDF/2M-GMA=100/0.5(重量)、融点174°C、 η 1.49	67	-
実施例 2-2 VDF/2M-GMA=100/1(重量)、融点174°C、 η 1.52	64	-
実施例 2-3 VDF/2M-GMA=100/5(重量)、融点171°C、 η 1.84	56	-
実施例 3-1 VDF/GMA=100/1(重量)、融点174°C、 η 1.79	58	60
実施例 3-2 VDF/GMA=100/3(重量)、融点173°C、 η 1.77	53	-
実施例 4 VDF/MAA/HEMA=100/1/0.5(重量)、融点173°C、 η 1.88	62	-
実施例 5 VDF/CTFE/HFP/2M-GMA=96.5/2/1.5/1(重量)、融点163°C、 η 3.43	57	-
実施例 6 VDF/MMM=100/1(重量)、融点169°C、 η 1.13	61	-
実施例 7 VDF/VAc=100/3(重量)、 η 0.97	52	-
実施例 8 VDF/DAAAm=100/1(重量)、 η 1.12	65	-
実施例 9 VDF/VC=100/1(重量)、 η 1.10	66	-
実施例 10 VDF/無水シトラコン酸=100/0.1(重量)、 η 0.78	65	-
比較例 1 VDF=100(重量)、融点175°C、 η 1.70	78	80

上記実施例 1、実施例 3-1、比較例 1 で得られた中空糸の透水量、引張強度、破断伸度について測定した結果を下表 2 にまとめて示す。

5 [表 2]

		実施例 1	実施例 3-1	比較例 1
PVDF	インヘレント粘度 dl/g	1.47	1.79	1.70
	重量平均分子量 M_w ($\times 10^5$)	4.23	5.02	4.92
	M_w/M_n	2.23	2.30	2.13
助剤	Polyester可塑剤	PN-150	PN-150	PN-150
	溶媒	NMP	NMP	NMP
	可塑剤/溶媒混合比率(重量%)	87.5/12.5	87.5/12.5	87.5/12.5
混合物中のPVDF/助剤比率(重量%)		37.5/62.5	37.5/62.5	37.5/62.5
エキヤツ(mm)		40	20	40
水浴温度(°C)		12	12	12
引取り速度(m/min)		5	5	5
延伸倍率(倍)		1.6	1.8	1.8
外径(mm)		1.487	1.489	1.468
内径(mm)		0.721	0.795	0.736
膜厚み(mm)		0.381	0.347	0.366
空孔率(%)		75	76.5	71
透水量($m^3/m^2 \cdot day$)		9.11	7.17	1.82
引張り強度(MPa)		17.8	21.2	10.2
破断伸度(%)		123	178	10

更に、表 2 で示した実施例 1、実施例 3-1、比較例 1 の中空糸を 5 % N a O

H水溶液中に70℃で1時間浸漬後、水洗したものの透水量を測定した結果を、処理前のものとまとめて次表3に示す。

[表3]

中空系サンプル	実施例 1		実施例 3-1		比較例 1	
5%NaOH処理	前	後	前	後	前	後
透水量($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)	9.11	19.14	7.17	15.73	1.82	3.57

5

産業上の利用可能性

上記表2および表3の結果から理解されるように、本発明のエポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基および酸無水物基から選ばれた親水基を有するフッ化ビニリデン系共重合体を用いて得られた多孔膜はフッ化ビニリデン単独重合体を用いて得られた多孔膜に比べて透水量、引張り強度および破断伸度において著しく向上しており、特に透水量は、塩基溶液処理により更に著しく向上している。

10

請求の範囲

1. フッ化ビニリデン系単量体100モルと、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基および酸無水物基のうちの少なくとも一種を
5 有する親水性単量体0.01～10.0モルとの共重合体であるフッ化ビニリデン系共重合体を含むフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜。
2. 親水性単量体が、グリジジル（メタ）アクリレート、2-メチルグリシジル（メタ）アクリレート、2-エチルグリシジル（メタ）アクリレートおよび1
10 1-メチルグリシジル（メタ）アクリレートおよびグリシジルアリルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも一種のエポキシ基含有ビニル単量体である請求項1に記載の多孔膜。
3. 親水性単量体が、ヒドロキシエチルメタクリレートおよびヒドロキシエチル
15 アルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種のヒドロキシ基含有ビニル単量体である請求項1に記載の多孔膜。
4. 親水性単量体が、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチル
20 エステル、シトラコン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノエチルエステル、アクリル酸、メタクリル酸およびβ-メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネートからなる群より選ばれる少なくとも一種のカルボキシ基含有ビニル単量体である請求項1に記載の多孔膜。
5. 親水性単量体が、酢酸ビニル、アクリル酸2-（N,N-ジメチルアミノ）エチル
25 エステル、メタクリル酸2-（N,N-ジメチルアミノ）エチルエステル、メタクリル酸2-（N,N-ジエチルアミノ）エチルエステル、ビニレンカーボネートおよびプロピオン酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種のエステル基含有ビニル単量体である請求項1に記載の多孔膜。
- 30 6. 親水性単量体が、ダイアセトンアクリルアミド、メタクリルアミド、N-（3-ジメチルアミノプロピル）-アクリルアミド、N-（3-ジメチルアミノプロピル）-メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドおよびN-イソプロピルア

クリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも一種のアミド基含有ビニル単量体である請求項 1 に記載の多孔膜。

7. 親水性単量体が、無水マレイン酸および無水シトラコン酸からなる群より
5 選ばれる少なくとも一種の酸無水物基含有ビニル単量体である請求項 1 に記載の
多孔膜。

8. フッ化ビニリデン系共重合体の融点が 150～180℃である請求項 1～
7 のいずれかに記載の多孔膜。

10

9. フッ化ビニリデン系共重合体のインヘレント粘度が 0.5～5 dl/g で
ある請求項 1～8 のいずれかに記載の多孔膜。

10. 中空糸状である請求項 1～9 のいずれかに記載の多孔膜。

15

11. 塩基溶液処理されている請求項 1～10 のいずれかに記載の多孔膜。

12. フッ化ビニリデン系単量体 100 モルと、エポキシ基、ヒドロキシ基、
カルボキシ基、エステル基、アミド基および酸無水物基のうちの少なくとも一種
20 を有する親水性単量体 0.01～10.0 モルとの共重合体であるフッ化ビニリ
デン系共重合体を含むフッ化ビニリデン系樹脂 100 重量部に対し、可塑剤を 7
0～250 重量部および該共重合体の良溶媒 5～80 重量部を添加し、得られた
組成物を膜状に熔融押出し、その片側面から優先的に冷却して固化成膜した後、
可塑剤を抽出し、更に延伸することを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜
25 の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J9/00, 9/26, 9/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J9/00, 9/26, 9/36, B01D69/08, 71/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-168218 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Full text & WO 1999/067013 A1 & EP 1010457 A1 & US 6299773 B1	1-12
A	JP 2002-331232 A (Ausimont S.p.A.), 19 November, 2002 (19.11.02), Full text & EP 1239000 A1 & US 20020144944 A1	1-12
A	JP 7-173323 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 11 July, 1995 (11.07.95), Full text & US 5514461 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 June, 2004 (09.06.04)Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005149

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-152366 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 08 June, 1999 (08.06.99), Full text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/00, 9/26, 9/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/00, 9/26, 9/36, B01D69/08, 71/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-168218 A (旭化成工業株式会社) 1998. 06. 23, 全文 & WO 1999/067013 A1 & EP 1010457 A1 & US 6299773 B1	1-12
A	JP 2002-331232 A (オーシモン ト エス. ピー. エー.) 2002. 11. 19, 全文 & EP 1239000 A1 & US 20020144944 A1	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 06. 2004

国際調査報告の発送日

29. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)